

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058108

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/39

(21)Application number : 10-225617

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 10.08.1998

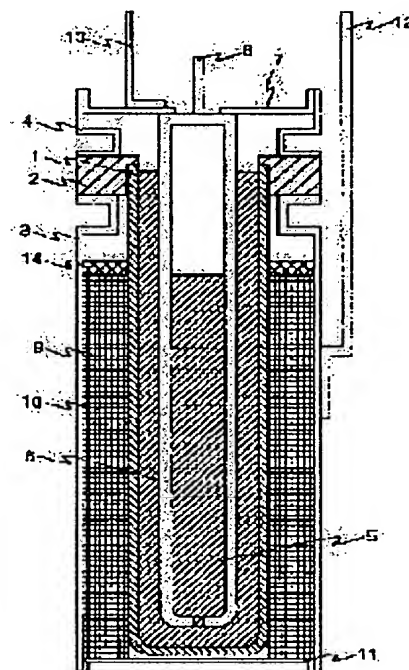
(72)Inventor : DOI TOSHIYA  
KONO KAZUSHIGE  
NISHIMURA SHIGEOKI  
KOIKE SEIJI  
KAMO YUICHI

## (54) SODIUM-SULFUR BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a highly safe battery by applying an interfering provision reducing the flow of sodium to the upper section of a positive electrode chamber, arranging an object having affinity to liquid sodium at the upper section of a negative electrode chamber, and providing a sodium limiting tube having a structure preventing the rapid inflow of sodium.

**SOLUTION:** A sodium flow limiting ring 14, having a function for preventing the liquid sodium flowing into a positive electrode chamber from being instantaneously brought into contact with sulfur and sodium polysulfide constituting a positive electrode active material, is used. The inner diameter of the sodium flow limiting ring 14 is preferably set equal to the outer diameter of a solid electrolyte tube 1. As the sodium limiting ring 14, for example, a densely packed carbon ring or a ring weakly sintered with alumina powder is preferably used. The sodium flow limiting ring 14 limits the contacting quantity (speed) between the positive electrode active material and the negative electrode active material when the solid electrode electrolyte tube 1 is broken.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-58108

(P2000-58108A)

(43)公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

チーコード(参考)

H 0 1 M 10/39

H 0 1 M 10/39

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-225617

(22)出願日 平成10年8月10日(1998.8.10)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 土井 俊哉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 河野 一重

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100038504

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

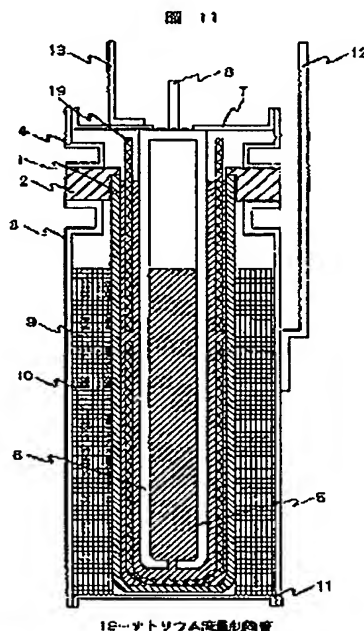
(54)【発明の名称】 ナトリウム-硫黄電池

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、安全性が高いナトリウム-硫黄電池を提供することを目的としている。

【解決手段】上記目的は、(1)正極室に流れ込んだ液体ナトリウムが正極活物質と即座に出会わないように正極室の上部にナトリウムの流量を低下させる様な妨害措置を施す、(2)負極室の上部に液体ナトリウムと親和性の高いものを配置して液体ナトリウムが正極室側に流れ込む速度を落とす或いは防止する、(3)ナトリウムが急激に流れ込まないように構造を持つナトリウム制限管を設ける、ことにより達成される。

【効果】本発明によれば、安全性の高い、ナトリウム-硫黄電池を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、該固体電解質管の内側に該固体電解質管の内径より外径の小さい上部開放の有底筒状の金属製のナトリウム流量制限管と、及び該ナトリウム流量制限管の内側下部にナトリウム出入り用の孔を形成したナトリウム収納容器とを持ち、ナトリウム流量制限管の最上端の位置は陰極室内部のナトリウムの最高液面より高い位置にあり、ナトリウムの最低液面より低い位置に孔が空いていることを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項2】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、該陰極室内の上部空間部分にナトリウム保持材を配置したことを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項3】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、該陰極室内の上部空間部分にナトリウム流量制限マットを配置したことを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項4】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、固体電解質管の側面内壁に長方形の金属板が丸められて接触した形のナトリウム流量制限板が配置されていることを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項5】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、固体電解質管の側面内壁に長方形の金属板が丸めて接触した形でナトリウム流量制限板が配置され、該ナトリウム流量制限板の最上部の位置が、該陰極室内部でのナトリウムの最高液面高さより高い位置にあることを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

【請求項6】有底筒状の固体電解質管の内側に陰極室、外側に陽極室を形成し、該陰極室内にはナトリウムを収納し、該陽極室内には集電を行うためのカーボンと活物質である硫黄を収容してなるナトリウム-硫黄電池において、該固体電解質管の内側に該固体電解質管の内径より僅かに外径の小さい上部を密閉した有底筒状の金属製ナトリウム流量制限管、及び該ナトリウム流量制限管の内側最下部にナトリウム出入り用の孔を形成したナトリ

ウム収納容器を配置し、ナトリウム流量制限管には、陰極室内部のナトリウムの最高液面より高い位置に少なくとも1つ以上の孔が形成され、かつ陰極室内部のナトリウムの最低液面より低い位置に少なくとも1つ以上のナトリウム流量を一定流量以下にするための孔が形成されていることを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナトリウム-硫黄二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のナトリウム-硫黄電池においては、有底円筒状の固体電解質管の内側と外側に陰極室及び陽極室が形成され、その陰極室内には陰極活物質であるナトリウムを収容するためのカートリッジが配設され、陽極室内には陽極活物質としての硫黄が収容されている。そして300～350℃に加熱された状態で、前記カートリッジの内部からカートリッジと固体電解質管との間の隙間に熔融状態のナトリウムが供給され、陰極側固体電解質管表面でナトリウムがイオン化され、このナトリウムイオンが固体電解質管内部を透過して正極室内の硫黄或いは多硫化ナトリウムと反応することで放電が行われるようになっている。

【0003】この種のナトリウム-硫黄電池においては、その動作中に固体電解質管が破損した場合、陰極室の液体ナトリウムと陽極室の液体状態の硫黄が直接反応して非常に大きな熱が発生し、場合によってはカートリッジが溶解してカートリッジ内部に存在する多量の液体ナトリウムと硫黄が爆発的に反応して電池が爆発する危険があった。

【0004】このような爆発的なナトリウムと硫黄の直接反応を未然に防ぐため、例えば特開平2-112168号公報においては、カートリッジと固体電解質管との間隙部にアルミニウムやステンレス等の金属材料よりなる有底円筒状の安全管を配設したナトリウム-硫黄電池が開示されている。また特開平5-54908号公報においては、前記安全管と固体電解質管の間に更に保護管を配設したナトリウム-硫黄電池が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来技術のナトリウム-硫黄電池では、満充電に近い状態でのナトリウムと硫黄の直接反応を十分に抑制することができないという課題があった。

【0006】本発明の目的は、安全性が高いナトリウム-硫黄電池を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、(1)正極室に流れ込んだ液体ナトリウムが正極活物質と即座に出会わないように正極室の上部にナトリウムの流量を低下させる様な妨害措置を施す、(2)負極室の上部に液体

ナトリウムと親和性の高いものを配置して液体ナトリウムが正極室側に流れ込む速度を落とす或いは防止する、

(3) ナトリウムが急激に流れ込まないような構造を持つナトリウム流量制限管を設ける、ことにより達成される。

【0008】図3に、正極室に流れ込んだ液体ナトリウムが正極活物質である硫黄や多硫化ナトリウムと即座に接触しないようにする機能を果たしたナトリウム流量制限リング14を使用した電池の構造を示す。ナトリウム流量制限リングの材質は硫黄或いは多硫化ナトリウムと反応しない材質でなくてはならない。また電池の昇降温にともなう熱膨張差で固体電解質管を損傷することのないように、ナトリウム流量制限リングは固体電解質管の強度に比べて十分に弱い必要がある。ナトリウム流量制限リングは、陽極室内のカーボンの最上部の上部に配置してもよい。ナトリウム流量制限リングの内径は固体電解質管の外径に同じであることが好ましく、ナトリウム流量制限リングの外径は正極容器の内径に同じであることが好ましい。ナトリウム流量制限リングとしては例えば、密にパッキングした炭素性リングや、アルミナの粉末を弱く焼結したリングなどが好ましい。このリングは固体電解質管が破損した際に生じる正極活物質と負極活物質が接触する量(速度)を制限するためのものである。

【0009】ナトリウム流量制限リングやナトリウム流量制限繊維集合体は、どこに接合、固定しなくても使用できるので低コストである。固体電解質管の内側に金属容器を持つ構造の電池に好適である。

【0010】図4に、正極室に流れ込んだ液体ナトリウムが正極活物質である硫黄や多硫化ナトリウムと即座に接触しないようにする機能を果たしたナトリウム流量制限マット15を使用した電池の構造を示す。ナトリウム流量制限マットの材質は硫黄或いは多硫化ナトリウムと反応しない材質でなくてはならない。また電池の昇降温にともなう熱膨張差で固体電解質管を損傷することのないように、ナトリウム流量制限マットは固体電解質管の強度に比べて十分に弱い必要がある。ナトリウム流量制限マットの内径は固体電解質管の外径に同じであることが好ましく、ナトリウム流量制限マットの外径は正極容器の内径に同じであることが好ましい。ナトリウム流量制限マットの下端は正極導電材炭素10の最上面に接合していても、離れていても構わないが、そのギャップはできるだけ小さいことが好ましい。ナトリウム流量制限マットとしては例えば、ステンレス繊維やアルミ繊維で編んだリングなどが好ましい。陽極室内の空間部分にナトリウム流量を制限するための繊維集合体を配置したことになる。

【0011】図5に、負極室上部に溜まった液体ナトリウムが正極室に速やかに流れ込むことを防止する為のナトリウム保持材16を使用した電池の構造を示す。ナトリウム保持材の材質はナトリウムと反応しない材質でな

くてはならない。また電池の昇降温にともなう熱膨張差で固体電解質管を損傷することのないように、ナトリウム保持材は固体電解質管の強度に比べて十分に弱い必要がある。ナトリウム保持材の内径は安全管の外径に同じであることが好ましい。ナトリウム保持材としては例えば、ステンレス繊維やアルミ繊維で編んだリングなどが好ましい。

【0012】図6に、負極室上部に溜まった液体ナトリウムが正極室に速やかに流れ込むことを防止する為のナトリウム流量制限マット17を使用した電池の構造を示す。ナトリウム流量制限マットの材質はナトリウムと反応しない材質でなくてはならない。また電池の昇降温にともなう熱膨張差で固体電解質管を損傷することのないように、ナトリウム流量制限マットは固体電解質管の強度に比べて十分に弱い必要がある。ナトリウム流量制限マットの内径は安全管の外径に同じであることが好ましい。ナトリウム流量制限マットとしては例えば、ステンレス繊維やアルミ繊維で編んだリングなどが好ましい。

【0013】図7及び図8に、負極室上部に溜まった液体ナトリウムが正極室に速やかに流れ込むことを防止する為のナトリウム流量制限板18を使用した電池の構造を示す。金属の薄板を丸めてカートリッジと固体電解質管の間に挿入する。ナトリウム流量制限板は弾性範囲内で丸めて挿入されていると、復元力によってナトリウム流量制限板は固体電解質管の内壁に接触することになるので、ナトリウム流量制限板と固体電解質管の間に存在する液体ナトリウムの量が少なくなるので、安全性の面からはより好ましい。固体電解質管が破損した際には、負極室上部に存在していた液体ナトリウムの大部分は、ナトリウム流量制限板の内側から、板の重なった部分を通して、固体電解質管の破損部分を通して正極室に流れ込むため、その流入速度はナトリウム流量制限板を設けない場合に比べて格段に遅く、電池の破損に至ることはない。ナトリウム流量制限板の材質はナトリウムと反応しない材質でなくてはならない。また電池の昇降温にともなう熱膨張差で固体電解質管を損傷することのないように、ナトリウム流量制限板は固体電解質管の強度に比べて十分に弱い必要がある。ナトリウム流量制限板としてはアルミの薄板やニッケルの薄板等が考えられるが、ステンレスの薄板等はより好ましい。

【0014】図7、図8ではナトリウム流量制限板は直なり部分がかったが、図9の様にギャップが空いていても構わない。但し、ギャップが大きすぎると液体ナトリウムの流量を制限できないので、ギャップは十分に小さい必要がある。図9の上はナトリウム流量制限板の上面図で、下図は正面図である。図10-1から図10-6に、ナトリウム流量制限板の設け方のバリエーションを示す。通常に電池を動かす際の充電速度、放電速度がある程度速い場合には、固体電解質管内壁面にある程度の速度で液体ナトリウムが供給される必要がある。そのよ

うな場合には、ナトリウム流量制限板と固体電解質管内壁面に必要なナトリウム流量に見合ったギャップを設ける必要がある。このような場合にはナトリウム流量制限板の表面に凹凸を付ける必要がある。ナトリウム流量制限板の固体電解質管と接触する側の面に複数の凸部、特に環状の凸部を形成してもよい。またナトリウム流量制限板の表面に凹凸を付けるかわりに、1つまたはそれ以上の複数の孔を設けてもよい。

【0015】図11及び図12に、負極室上部に溜まった液体ナトリウムが正極室に速やかに流れ込むことを防止する為のナトリウム流量制限管19を使用した電池の構造を示す。ナトリウム流量制限管の上端は、負極室内の液体ナトリウムの最高液面高さより高い位置にしておく必要がある。また液体ナトリウムが、安全管とナトリウム流量制限管の間の部分と、ナトリウム流量制限管と固体電解質管の間の部分を移動できるように、ナトリウム流量制限管にはナトリウム流量を一定値以下とするための1つ以上の孔を空ける必要がある。そして、この孔の径は固体電解質管が破損した際には負極室側の液体ナトリウムが正極室に連続的に流れ込む速度を規定するものであるから、その孔径は電池が破壊しないことを第一優先に設計する必要がある。この孔の位置は、電池放電末期の、負極室内のナトリウム液面の最低位よりも下に設けられなければならない。このナトリウム流量制限管は、安全管6や負極キャップ7に固定されても構わないが、どこにも固定されていなくても構わない。固定される場合には、ナトリウム流量制限管が固体電解質管を破壊する危険性を低減するために、固定部分の接合強度は弱くする必要がある。ナトリウム流量制限管はどこにも固定しない方が、固体電解質管を破損する危険性が低く、好ましい。また、固定しない場合には、中心部に存在するようにするためのガイド等が設けられることが好ましい。固体電解質管が破損して液体ナトリウムと正極活物質が直接的に反応すると、大きな発熱がある。この熱でナトリウム流量制限管が溶解すると、非常に大きな事故に至るので、ナトリウム制限管の材質は融点のなるべく高い金属が好ましい。また、肉厚もある程度厚いことが好ましい。材質としては、液体ナトリウムによって腐食されないことは必須である。例えば、ステンレス製の有底円筒状の管等が好ましい候補である。図14にはカートリッジ21を使用するタイプの電池の構造を示すが、ナトリウム流量制限管19の設置方法は同様である。

【0016】図13に、負極室上部に溜まった液体ナトリウムが正極室に速やかに流れ込むことを防止する為のナトリウム流量制限管19を使用し、このナトリウム流量制限管は上端が開放でないタイプの電池の構造を示す。この場合のこのナトリウム流量制限管には、少なくとも2つ以上の孔を持つ必要がある。少なくとも1つの孔は、ナトリウム流量制限管の内外の圧力を同じに保つ

ために負極室内の液体ナトリウムの最高液面高さより高い位置にしておく必要がある。また、少なくとも1つの孔を、液体ナトリウムが、カートリッジとナトリウム流量制限管の間の部分と、ナトリウム流量制限管と固体電解質管の間の部分を移動できるように、電池放電末期の、負極室内のナトリウム液面の最低位よりも下に設けなければならない。そして、この孔の径は固体電解質管が破損した際には負極室側の液体ナトリウムが正極室に連続的に流れ込む速度を規定するものであるから、その孔径は電池が破壊しないことを第一優先に設計する必要がある。ナトリウム制限管の材質は液体ナトリウムによって腐食されないことは必須である。例えば、ステンレスやアルミが好ましい候補である。ナトリウム制限管は固定されておらず、可動であることが好ましい。ナトリウム制限管は、除極室を形成する壁の一部或いはナトリウム収納容器に、固体電解質の強度より弱く接合されてもよい。

【0017】図3に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限リング14は、固体電解質が破損して正極室に液体ナトリウムが流れ込むような事故が発生した場合に、大量の液体ナトリウムが正極活物質と即座に出会うことのないように、ナトリウム流量制限リングの下に存在する正極活物質部分に、液体ナトリウムがナトリウム流量制限リングを通過して流れ込む流量を制限する働きを有する。

【0018】図4に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限マット15は、固体電解質が破損して正極室に液体ナトリウムが流れ込むような事故が発生した場合に、大量の液体ナトリウムが正極活物質と即座に出会うことのないように、ナトリウム流量制限マットの下に存在する正極活物質部分に、液体ナトリウムがナトリウム流量制限マットを通過して流れ込む流量を制限する働きを有する。

【0019】図5に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム保持材16は、固体電解質が破損した場合、負極室に存在する液体ナトリウムを保持することで、負極室から正極室に流れ込む液体ナトリウムの流量を制限して、単位時間内の反応を抑制することで電池の破壊を防止する役割を果たす。

【0020】図6に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限マット17は、固体電解質が破損した場合、負極室に存在する液体ナトリウムを保持することで、負極室から正極室に流れ込む液体ナトリウムの流量を制限して、単位時間内の反応を抑制することで電池の破壊を防止する役割を果たす。

【0021】図7及び図8に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限板はナトリウム流量制限板と固体電解質管の間に存在する液体ナトリウムの量を少なくすることで、固体電解質管が破損した直後に正極室に流れ込む液体ナトリウムの絶対量を小さくして、電池

の破壊を防止する。また、固体電解質管が破損した時、負極室上部に存在していた液体ナトリウムの大部分は、ナトリウム流量制限板の内側から、板の歪なった部分を通して、固体電解質管の破損部分を通して正極室に流れ込むため、その流入速度はナトリウム流量制限板を設けない場合に比べて格段に遅く、電池の破壊に至ることはない。

【0022】図9に構造を示す本発明の電池において、ギャップは電池の定格運転時に必要な液体ナトリウムの流速を確保するためのものである。

【0023】図10に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限板のパリエーションは、電池の設計に応じて液体ナトリウムの流速をコントロールするための手段である。

【0024】図11及び図12に構造を示す本発明の電池において、ナトリウム流量制限管19はナトリウム流量制限管と固体電解質管の間に存在する液体ナトリウムの量を少なくすることで、固体電解質管が破損した直後に正極室に流れ込む液体ナトリウムの絶対量を小さくして、電池の破壊を防止する。また、固体電解質管が破損した時、負極室上部に存在していた液体ナトリウムの大部分は、ナトリウム流量制限管の内側から、ナトリウム流量制限管に設けた孔を通して、固体電解質管の破損部分を通して正極室に流れ込むため、その流入速度はナトリウム流量制限管を設けない場合に比べて格段に遅く、電池の破壊に至ることはない。ナトリウム流量制限管の上端の位置が、負極室内の液体ナトリウムの最高液面高さより低い場合には、ナトリウム流量制限管の上端より上部に溜まった液体ナトリウムが、固体電解質管の破損時に一気に正極室に流れ込んで、多量の正極活性物質と液体ナトリウムが瞬時に反応して電池の破壊を招くので、ナトリウム流量制限管の上端の位置は、必ず負極室内の液体ナトリウムの最高液面高さより高くなければならない。ナトリウム流量制限管に設けた孔の径は固体電解質管が破損した際には負極室側の液体ナトリウムが正極室に連続的に流れ込む速度を規定するものであるから、その孔径は、通常運転時には必要な液体ナトリウムの流量が確保でき、かつ固体電解質破損時には電池が破壊しない程度の流量になるように液体ナトリウムの流量を制限できる径でなくてはならない。この孔の位置は、電池放電末期の、負極室内のナトリウム液面の最低位よりも下に設けられなければならない。ナトリウム液面がこの孔の位置より低くなると、液体ナトリウムが固体電解質管の内壁面に供給されなくなるので、電池反応の有効面積が小さくなり、電池抵抗が増大し、効率が悪くなる。図14に構造を示す本発明の電池においても同様である。

【0025】図13に構造を示す本発明の電池においても、ナトリウム流量制限管19はナトリウム流量制限管と固体電解質管の間に存在する液体ナトリウムの量を少

に流れ込む液体ナトリウムの絶対量を小さくして、電池の破壊を防止する。また、固体電解質管が破損した時、負極室上部に存在していた液体ナトリウムの大部分は、ナトリウム流量制限管の内側から、ナトリウム流量制限管に設けた孔を通して、固体電解質管の破損部分を通して正極室に流れ込むため、その流入速度はナトリウム流量制限管を設けない場合に比べて格段に遅く、電池の破壊に至ることはない。ナトリウム流量制限管の上方の孔は、ナトリウム流量制限管と固体電解質管の間の部分の圧力と、ナトリウム流量制限管と安全管の間の部分の圧力を同じに保つ役割を担う。下方の孔は固体電解質管が破損した際には負極室側の液体ナトリウムが正極室に連続的に流れ込む速度を規定するものであるから、その孔径は、通常運転時には必要な液体ナトリウムの流量が確保でき、かつ固体電解質破損時には電池が破壊しない程度の流量になるように液体ナトリウムの流量を制限できる径でなくてはならない。この孔の位置は、電池放電末期の、負極室内のナトリウム液面の最低位よりも下に設けられなければならない。

20 【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明するための比較例と実施例を示す。

【0027】〔比較例1〕図1に、比較例1のナトリウム-硫酸電池の構造を示す。電池の運転中、カートリッジ内上部空間のガス圧P1と負極上部空間のガス圧P2は同じ圧力に保たれる。図2に示すように、ナトリウムがカートリッジ21内に十分残っていない場合（十分に放電された状態）、P1は低い圧力となっていて、カートリッジ外部のナトリウムの液面L2は放電開始時に比べて低下してくる。しかし正極室内部の正極活性物質の液面L3よりもL2が下がってしまうと、電池反応の起こる面積が減少して電池効率が悪くなるので、放電末期においてもL2がL3より大幅に下に来ることのないように、製造時のP1、P2は選定される。従って、ナトリウムがカートリッジ内に十分にある場合（十分に充電された状態）にはP1は高い圧力となっていて、カートリッジ外部のナトリウムの液面L2はかなり高い位置、場合によってはカートリッジ21の上端より上まで達することがある。このような状態の時にL3とほぼ同じ高さの位置で固体電解質管が破損すると、保護管20、安全管6の上端面より上部にある液体ナトリウムが正極室に全て流れ込む為、液体ナトリウムと正極活性物質が急激に反応して、電池が破壊されるといった課題がある。

【0028】図1に示す構造のナトリウム-硫酸電池を100本作製した。固体電解質管1の材質はβ'-アルミナ、正極容器3、負極容器4、負極キャップ7、正極キャップ11、保護管20の材質はSUS316S、安全管6、正極端子12、負極端子13、カートリッジ21の材質はアルミニウム金属とした。

50 【0029】カートリッジ21の上部空間にはカートリ



ッジ内部のナトリウムを押し出すためにアルゴンガスが封入されている。保護管20の外径は固体電解質管1の内径より1mm小さく、安全管6の外径は保護管20の内径より0.4mm小さく、カートリッジ21の外径は安全管6の内径より0.2mm小さくなるようにした。カートリッジ21の底には、液体ナトリウムの供給のために直径0.14mmの孔を1つ空けた。

【0030】電池が100充電された状態でのカートリッジ外部のナトリウム液面高さL2は、正極室の正極活物質である硫黄を含浸した正極導電材である炭素集電体の最上面L3より約4.0mm高い位置に来るようにした。

【0031】電池の製作過程で、正極室の正極活物質である硫黄を含浸した正極導電材である炭素集電体の最上面L3より5mm上の固体電解質管1の外壁面において、長さ約5mmのキズを付けて電池を作製した。

【0032】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。固体電解質管の破損部分の開口部が十分大きい場合には、約20cm<sup>3</sup>の液体ナトリウムが正極室に流れ込むようにした。

【0033】100本製作した電池のうち、30本は昇温途中で破損し、内部のナトリウムや硫黄が電池外部に大量に漏洩していた。残りの70本に330℃で機械的な衝撃を加えたところ、52本は爆発的に電池の破壊が起こり、電池の上部約1/3の部分は金属部分が融けていた。また、12本の電池は破壊し、正負極絶縁用α-アルミナリング2と正極容器3の間に大きな割傷を生じて、電池内部の活物質が大量に漏洩していた。残りの6本の電池は破損に至ることはなかったが、機械的衝撃を与えた直後から電池温度が急激に上昇し始めて、最高温度が400℃～550℃程度まで上昇した。

【0034】これらのことから、従来のナトリウム-硫黄電池の構造では、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こると、電池が爆発的に破壊するという安全上の大きな問題があることが分かった。

【0035】【比較例2】図15に示す構造のナトリウム-硫黄電池を100本作製した。固体電解質管1の材質はβ-アルミナ、正極容器3、負極容器4、安全管6、負極キャップ7、ナトリウム注入管8、正極キャップ11の材質はSUS316S、正極端子12、負極端子13の材質はアルミニウム金属とした。

【0036】安全管6の内部の上部空間には安全管内のナトリウムを押し出すためにアルゴンガスが封入されている。安全管6の外径は固体電解質管1の内径より1mm小さくなるようにした。安全管6の底には、液体ナトリ

ウムの供給のために直径0.10mmの孔を2つ空けた。

【0037】電池が100充電された状態で安全管外部のナトリウム液面高さL2は、正極室の正極活物質である硫黄を含浸した正極導電材である炭素集電体の最上面L3より約4.0mm高い位置に来るようにした。

【0038】電池の製作過程で、固体電解質管1の外壁面の正極室の正極活物質である硫黄を含浸した正極導電材である炭素集電体の最上面L3より5mm上の位置に、長さ約5mmのキズを付けて電池を作製した。

【0039】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。固体電解質管の破損部分の開口部が十分大きい場合には、約10cm<sup>3</sup>の液体ナトリウムが正極室に流れ込むようになって

いる。

【0040】100本製作した電池のうち、27本は昇温途中で破損し、内部のナトリウムや硫黄が電池外部に大量に漏洩していた。残りの73本に330℃で機械的な衝撃を加えたところ、43本は爆発的に電池の破壊が起こり、電池の上部約1/3の部分は金属部分が融けていた。また、21本の電池は破壊し、正負極絶縁用α-アルミナリング2と正極容器3の間に大きな割傷を生じて、電池内部の活物質が大量に漏洩していた。残りの9本の電池は破損に至ることはなかったが、機械的衝撃を与えた直後から電池温度が急激に上昇し始めて、最高温度が400℃～550℃程度まで上昇した。

【0041】これらのことから、ナトリウム流量制限リング14やナトリウム流量制限マット15、ナトリウム保持材16、ナトリウム流量制限マット17、ナトリウム流量制限板18、ナトリウム流量制限管19等を設けない従来のナトリウム-硫黄電池の構造では、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こると、電池が爆発的に破壊するという安全上の大きな問題があることが分かる。

【0042】【実施例1】比較例2で作製した電池と同じ構造で、図3に示すようにナトリウム流量制限リング14を追加したナトリウム-硫黄電池を100本作製した。ナトリウム流量制限リング14には炭素を押し固めたものを使用し、外径は正極容器の内面の径と同じ、リング孔の径は固体電解質管1の外径と同じ径、厚さは3mmとした。電池のその他の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。従って電池が100充電された状態で安全管外部のナトリウム液面高さも、正極室の正極活物質である硫黄を含浸した正極導電材である炭素集電体の最上面より約4.0mm高い位置に来る。



【0043】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。

【0044】100本製作した電池のうち、28本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の72本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0045】これらのことから、ナトリウム流量制限リング14を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

【0046】〔実施例2〕比較例2で作製した電池と同じ構造で、図4に示すようにナトリウム流量制限マット15を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。ナトリウム流量制限マット15には炭素繊維を密に編んだマット状のものを使用し、外径は正極容器の内面の径より4mm大きく、リング孔の径は固体電解質管1の外径より4mm小さい径、厚さは10mmとした。電池のその他の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。

【0047】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。

【0048】100本製作した電池のうち、31本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の69本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0049】これらのことから、ナトリウム流量制限マット15を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

【0050】〔実施例3〕比較例2で作製した電池と同じ構造で、図5に示すようにナトリウム保持材16を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。ナトリウム保持材16にはSUS304の繊維を密に編んだSUSウールを使用した。SUS304は、Naと親和性の高い物質である。電池のその他の条件は比較例2で作製した電池

と同じにした。

【0051】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。

10 【0052】100本製作した電池のうち、29本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の71本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0053】これらのことから、ナトリウム保持材16を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

20 【0054】〔実施例4〕比較例2で作製した電池と同じ構造で、図6に示すようにナトリウム流量制限マット17を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。流量制限マット17にはアルミニウム繊維を密に編んだものを使用した。電池のその他の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。

30 【0055】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するかどうかを調べた。

【0056】100本製作した電池のうち、30本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の70本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

40 【0057】これらのことから、ナトリウム流量制限マット17を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

50 【0058】〔実施例5〕比較例2で作製した電池と同じ構造で、図7及び図8に示すようにナトリウム流量制限板18を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。流量制限板18には厚さ0.1mmのSUS304の薄板を使用した。流量制限板18の最上位の高さは、電池の100%充電時の負極室の液体ナトリウムの液面より10mm高くなるようにした。電池のその他の条件は比較

例2で作製した電池と同じにした。この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するか否かを調べた。

【0059】100本製作した電池のうち、31本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の69本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0060】これらのことから、ナトリウム流量制限板18を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

【0061】【実施例6】比較例2で作製した電池と同様の構造で、図11及び図12に示すようにナトリウム流量制限管19を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。但し、安全管6と固体電解質管1の間にナトリウム流量制限管19を追加挿入する必要があるため、安全管6の外径は固体電解質管1の内径より2.8mm小さくなるようにした。

【0062】有底円筒状のナトリウム流量制限管19はSUS304製で厚さ1mmとした。ナトリウム流量制限管19の最上位の高さは、電池の100%充電時の負極室内の液体ナトリウムの液面より10mm高くなるようにした。また、ナトリウム流量制限管19には、電池放電時の負極室内の液体ナトリウムの液面の高さより20mm低い位置に直径0.1mmの孔を2つ設けた。その他の電池の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。

【0063】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するか否かを調べた。

【0064】100本製作した電池のうち、28本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の72本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0065】これらのことから、ナトリウム流量制限管19を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固

体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

【0066】【実施例7】比較例2で作製した電池と同様の構造で、図13に示すようなナトリウム流量制限管19を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。但し、安全管6と固体電解質管1の間にナトリウム流量制限管19を追加挿入する必要があるため、安全管6の外径は固体電解質管1の内径より2.8mm小さくなるようにした。

【0067】有底円筒状のナトリウム流量制限管19はSUS304製で厚さ0.8mmとし、上端部は全周を安全管6に溶接した。ナトリウム流量制限管19には電池の100%充電時の負極室内の液体ナトリウムの液面より10mm高くなる位置に直径1mmの孔を2つ、また電池放電時の負極室内の液体ナトリウムの液面の高さより20mm低い位置に直径0.1mmの孔を2つ設けた。その他の電池の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。

【0068】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するか否かを調べた。

【0069】100本製作した電池のうち、33本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の67本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0070】これらのことから、ナトリウム流量制限管19を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。

【0071】【実施例8】比較例1で作製した電池と同様の構造で、図14に示すようにナトリウム流量制限管19を追加したナトリウム-硫黄電池を100本製作した。但し、安全管6と固体電解質管1の間にナトリウム流量制限管19を追加挿入する必要があるため、安全管6の外径は固体電解質管1の内径より2.8mm小さくなるようにした。

【0072】有底円筒状のナトリウム流量制限管19はSUS304製で厚さ1mmとした。ナトリウム流量制限管19の最上位の高さは、電池の100%充電時の負極室内の液体ナトリウムの液面より10mm高くなるようにした。ナトリウム流量制限管19には、電池放電時の負極室内の液体ナトリウムの液面の高さより40mm低い位置に直径0.1mmの孔を2つ設けた。その他の電池の条件は比較例2で作製した電池と同じにした。

【0073】この電池を電気炉に入れて、10時間で330℃まで昇温し、1時間保持した後、30Aの電流で8時間放電し、電流を止めて4時間保持し、24Aの電流で10時間充電し、電流を止めて3時間保持するという一連の操作を5回繰り返した後、2.5Vの電圧で5時間充電して電池をほぼ100%充電の状態にした後、電池に機械的な衝撃を加えて、固体電解質管の破損を促し、その際に電池が破壊するか否かを調べた。

【0074】100本製作した電池のうち、30本は昇温途中で昇温速度のトレンドより大きな温度上昇が見られたが、電池の外見には変化は見られなかった。その他の70本については、330℃で機械的な衝撃を加えた直後から電池温度がゆっくり上昇し始めて、最高温度が380℃～450℃程度まで上昇した。

【0075】これらのことから、電池の基本的構造が異なっても、ナトリウム流量制限管19を用いることで、ほぼ100%近い充電状態で、固体電解質管の上部に破損が起こった場合でも、電池が爆発的に破壊することが防止できることが分かる。比較例1及び比較例2の結果から分かるように、従来のナトリウム-硫黄電池では電池の最初の昇温後、或いは100%に近い状態まで充電された状態の時に、固体電解質管の上部に破損が起こると、非常に高い確率で電池が激しく破壊し、実用上の安全性が不十分であることが分かる。

【0076】実施例1から8で示したように、本発明によるナトリウム-硫黄電池では、固体電解質管が破損しても電池が破壊に至ることではなく、従来のナトリウム-硫黄電池に比較して格段に安全性が高まっていることが分かる。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、安全性が高いナトリウム-硫黄電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の比較例のナトリウム-硫黄電池の構造を表す図。

【図2】ナトリウム-硫黄電池の充放電に伴う液体ナトリウムの液面高さの変動を模式的に示す図。

【図3】本発明の実施例のナトリウム流量制限リングを使用した電池の構造を示す図。

【図4】本発明の実施例のナトリウム流量制限マットを使用した電池の構造を示す図。

【図5】本発明の実施例のナトリウム保持材を使用した電池の構造を示す図。

【図6】本発明の実施例のナトリウム流量制限マットを使用した電池の構造を示す図。

【図7】本発明の実施例のナトリウム流量制限板を使用した電池の構造を示す図。

【図8】図7に示した本発明の実施例のナトリウム流量制限リングを使用した電池の横断面構造を示す図。

【図9】本発明の実施例のナトリウム流量制限板を使用した電池に用いるナトリウム流量制限板のバリエーションの1つを示す図。

【図10】本発明の実施例のナトリウム流量制限板を使用した電池に用いるナトリウム流量制限板の6種類のバリエーションを示す図。

【図11】本発明の実施例のナトリウム流量制限管を使用した電池の構造を示す図。

【図12】図11に示した本発明の実施例のナトリウム流量制限管を使用した電池の横断面構造を示す図。

【図13】本発明の実施例のナトリウム流量制限管を使用した電池の構造を示す図。

【図14】本発明の実施例のナトリウム流量制限管を使用した電池の構造を示す図。

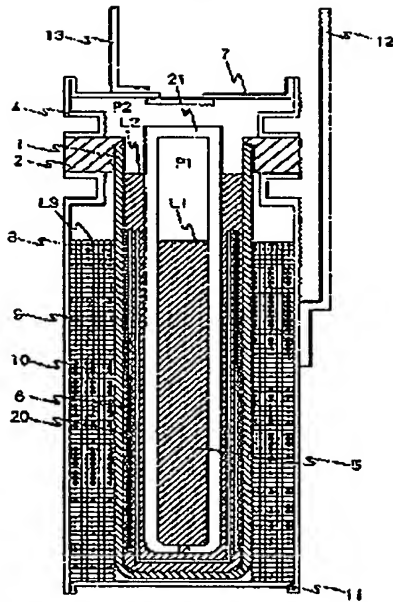
【図15】本発明の比較例の電池の構造を示す図。

【符号の説明】

1…固体電解質管、2…正負極絶縁用α-アルミナリング、3…正極容器、4…負極容器、5…負極活性物質ナトリウム、6…安全管、7…負極キャップ、8…ナトリウム注入管、9…正極活性物質硫黄、10…正極導電材料炭素、11…正極キャップ、12…正極端子、13…負極端子、14…ナトリウム流量制限リング、15、17…ナトリウム流量制限マット、16…ナトリウム保持材、18…ナトリウム流量制限板、19…ナトリウム流量制限管、20…保護管、21…カートリッジ。

【図1】

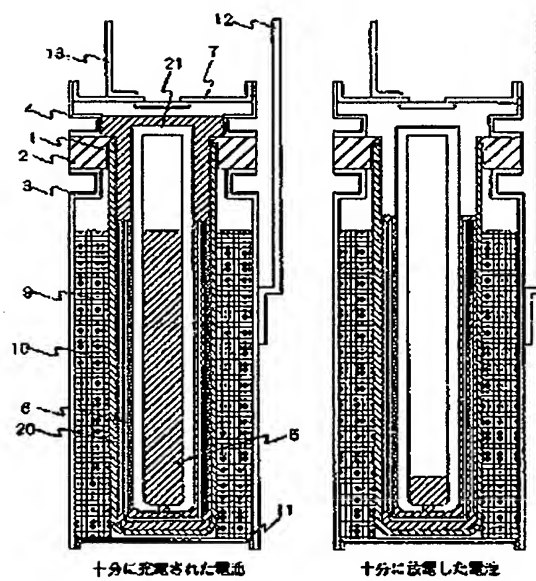
図 1



1…固体電解質 2…正極担持用α-アルミナリング 3…正極活性物  
4…負極担持 5…負極活性物ナトリウム 6…安全弁 7…負極キャップ  
8…正極担持用炭素 9…正極導電材炭素 10…正極導電材炭素  
11…正極キャップ 12…正極端子 13…負極端子 20…隔膜 21…カートリッジ

【図2】

図 2

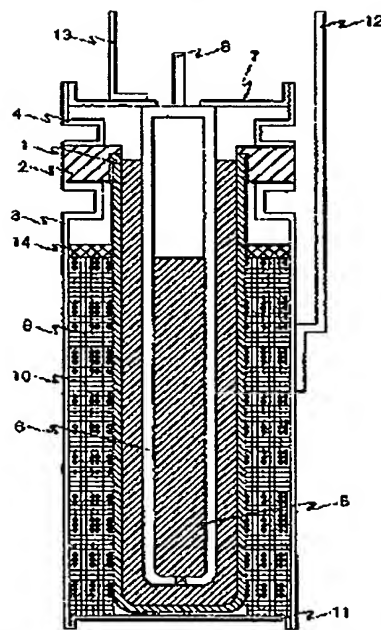


十分に充電された電池

十分に放電した電池

【図3】

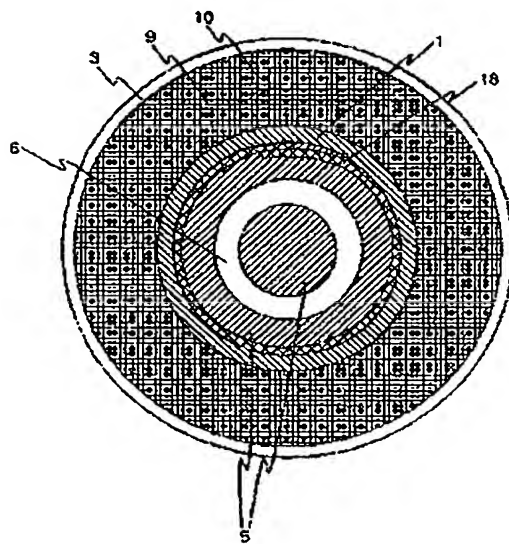
図 3



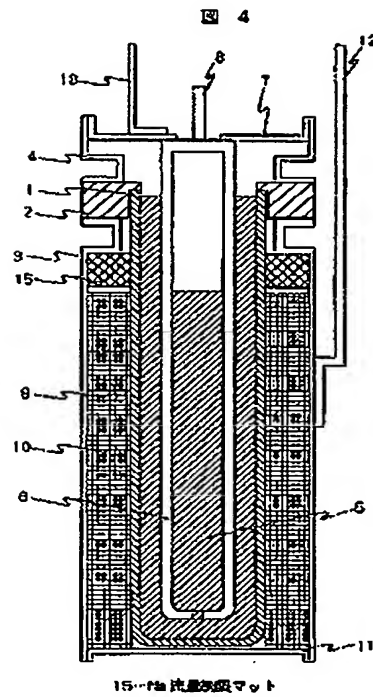
14…ナトリウム流量制御リング

【図8】

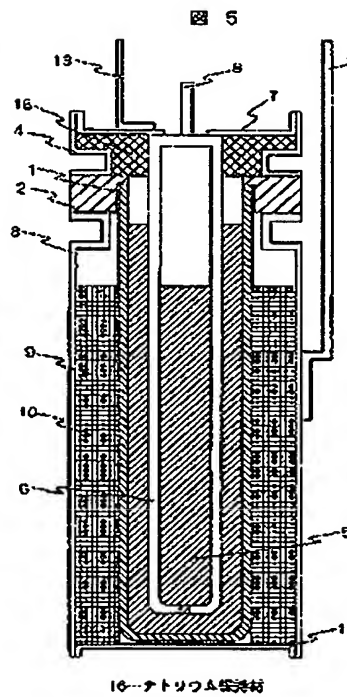
図 8



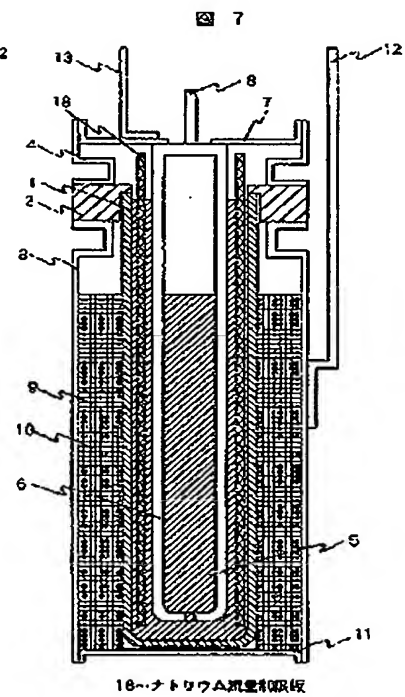
【図4】



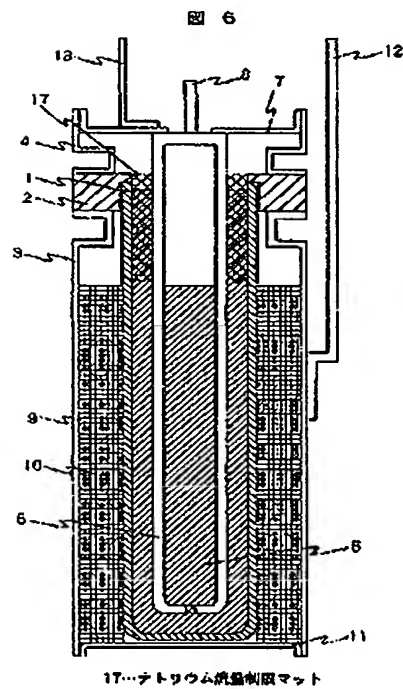
【図5】



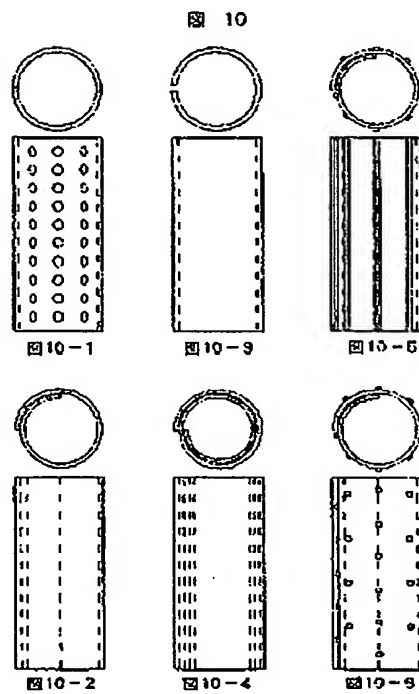
【図7】



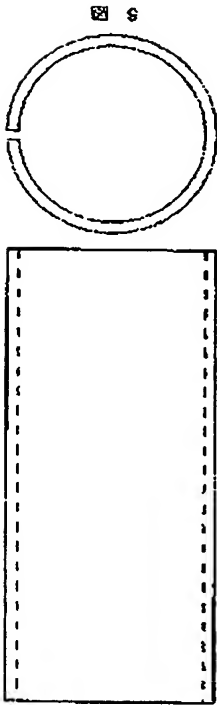
【図6】



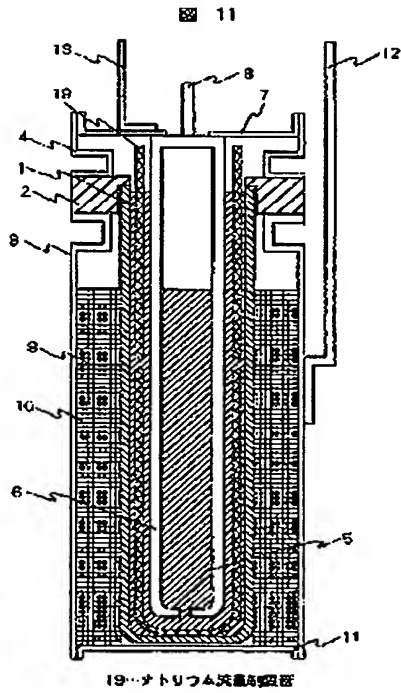
【図10】



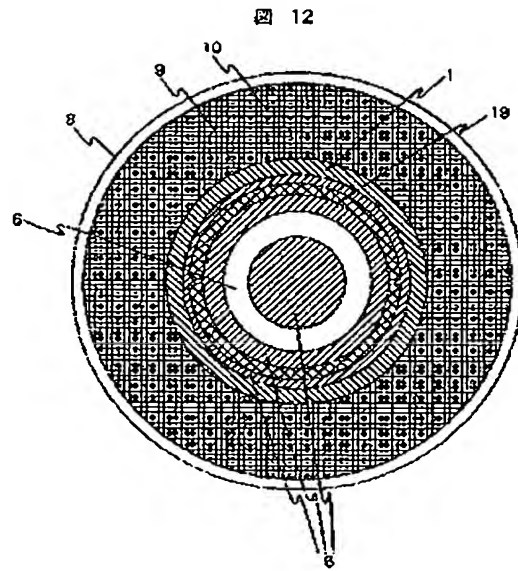
【図9】



【図11】

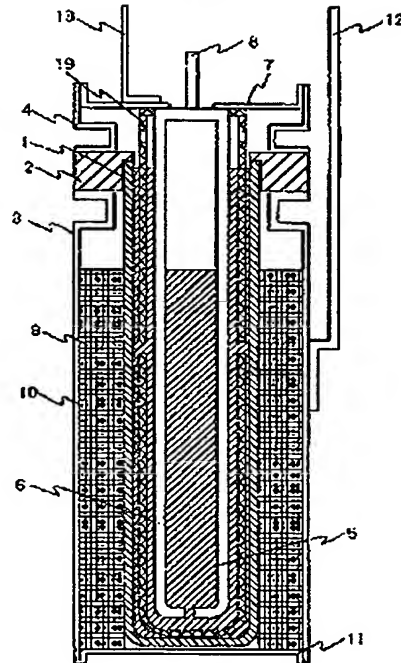


【図12】



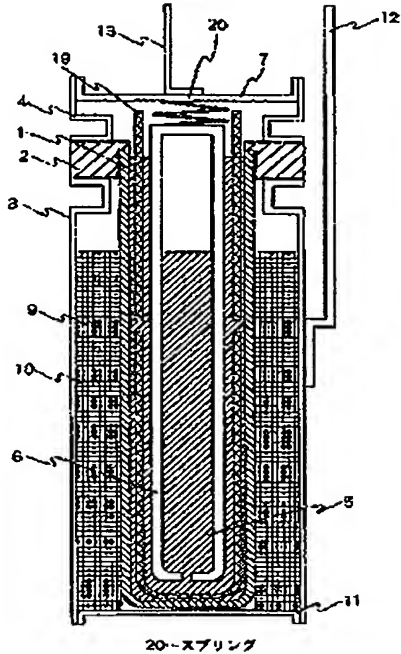
【図13】

図 13

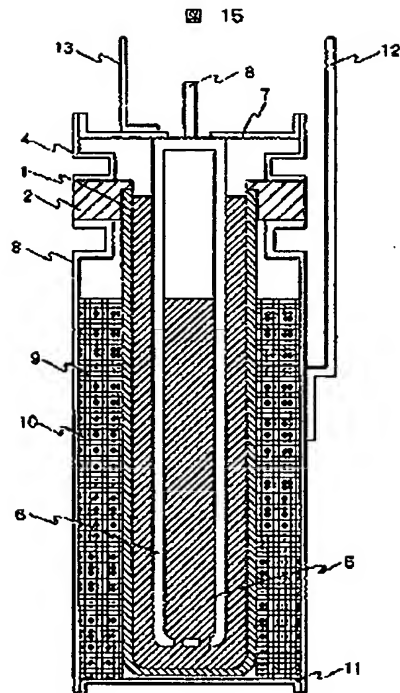


【図14】

図 14



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 西村 成興

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小池 清二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 加茂 友一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 5H029 A302 A312 AL13 A015 B302

B321 C304 D302 D307 D311

E304 H304 H306